

10/537838

Rec'd PCTO 06 JUN 2005

PCT/JP03/15577

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

07.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2002年12月 5日

出願番号  
Application Number:

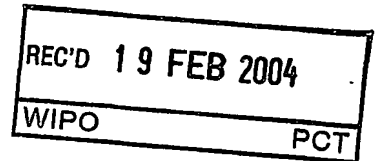
特願2002-354424

[ST. 10/C]:

[JP2002-354424]

出願人  
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

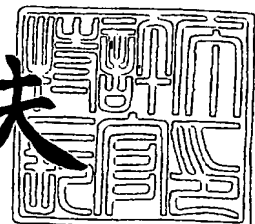


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 OSK-4962  
【提出日】 平成14年12月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 27/34

## 【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市仰木の里 4 - 7 - 1 5

【氏名】 伊藤 卓

## 【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市下坂本 1 - 8 - 1

【氏名】 西中 賢

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 6

【氏名】 村上睦明

## 【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびプリント配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドフィルムとその片方の面に金属層の設けられた積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層とその少なくとも片方の面に形成された熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体。

【請求項2】 ポリイミドフィルムとその両面に金属層の設けられた積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層とその両面に形成された熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも3層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体。

【請求項3】 ポリイミドフィルムとその一方の面が金属層、他方の面が銅箔からなる積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体。

【請求項4】 ポリイミドフィルムとその一方の面に金属層、他方の面に接着層の設けられた積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体。

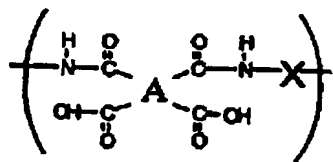
体。

【請求項 5】金属層の形成方法がスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、EB蒸着法、または化学蒸着法のいずれかである、請求項 1～4 記載の積層体。

【請求項6】非熱可塑性ポリイミド上に形成された熱可塑性ポリイミド層の厚さが10μm以下であり、非熱可塑性ポリイミド層の厚さより薄い事を特徴とする請求項1～5記載の積層体。

【請求項 7】熱可塑性ポリイミド層が下記一般式（1）

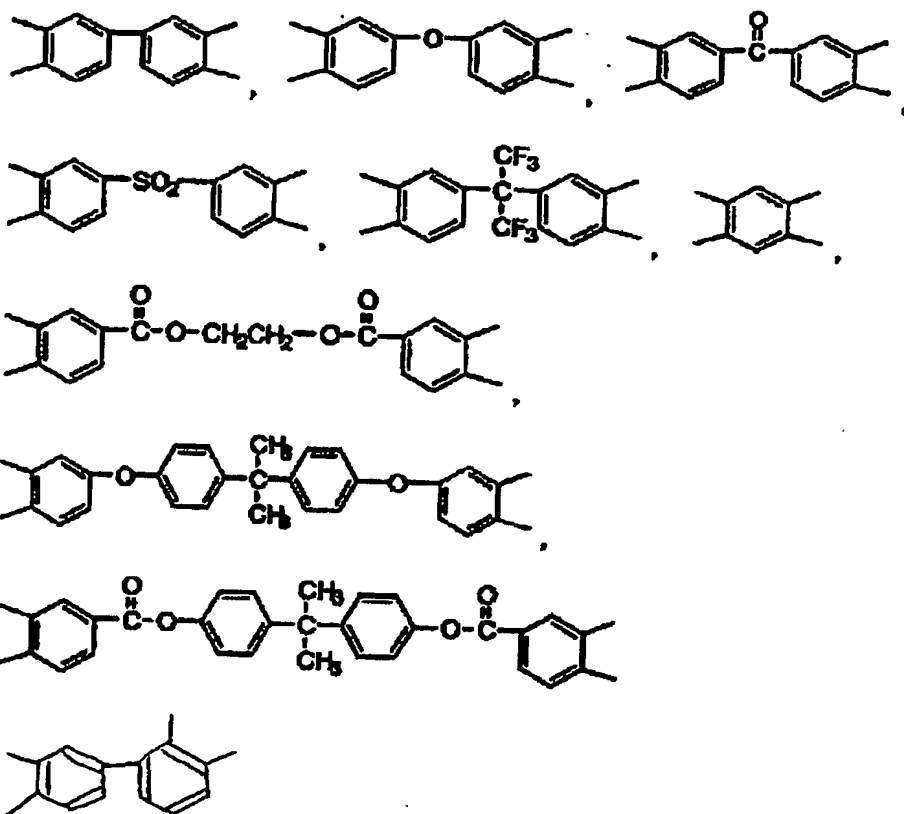
【化1】



(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドからなる請求項1～6記載の積層体。

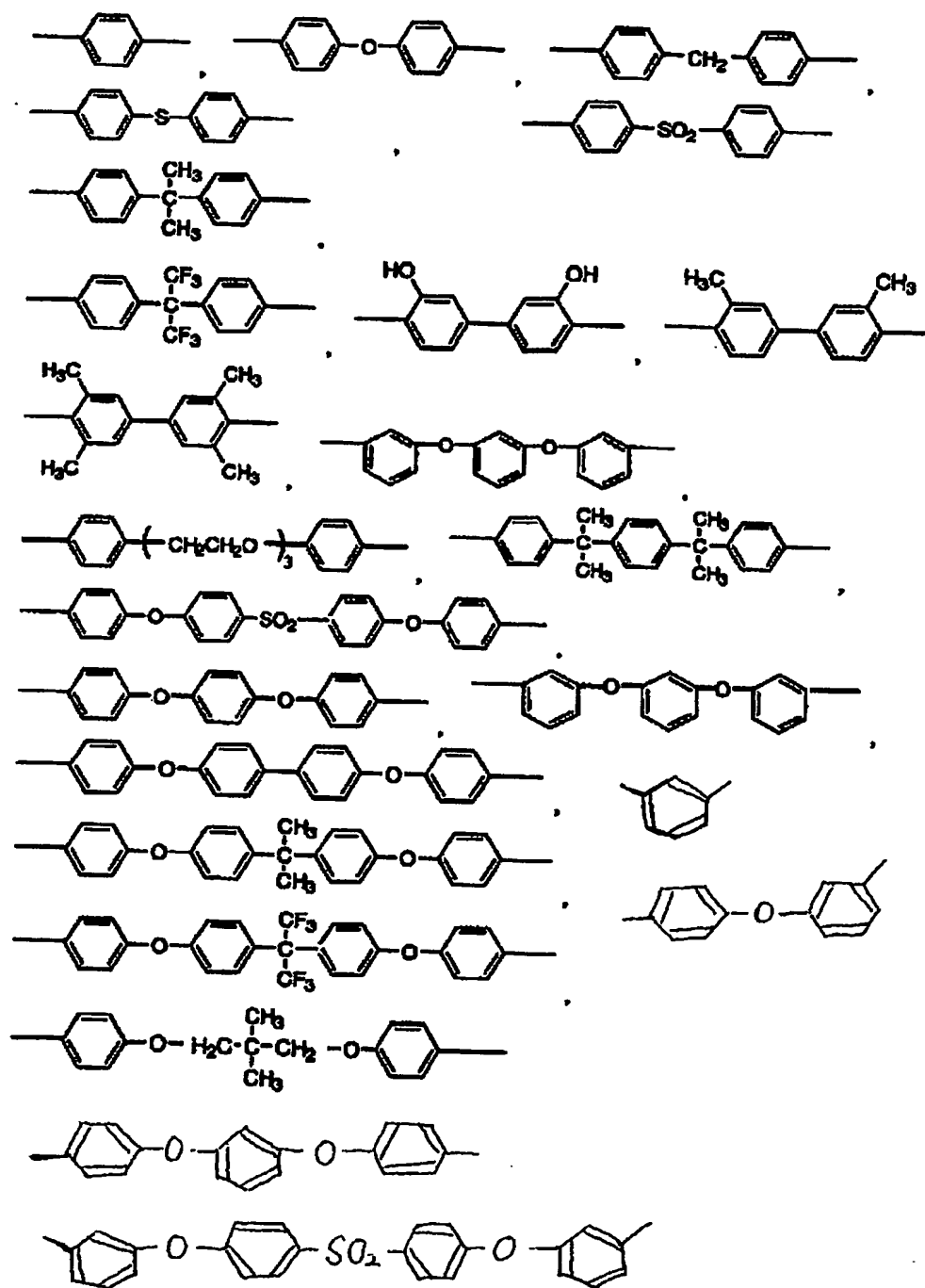
ただし、一般式（１）中のAは下記式

【化2】



から選択されたものであり同一であっても異なってもよい。また一般式 (1) 中の X は下記式

【化3】



から選択されたものであり、同一であっても異なってもよい。

【請求項 8】請求項 1～7 記載の積層体を用いてなるプリント配線板の製造方法

○

【請求項 9】請求項 1 記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法であって

、電解メッキ銅を施す工程を含むプリント配線板配線板の製造方法。

【請求項10】請求項2記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法において、少なくとも積層体を貫通するビアホールを形成する工程と、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す工程と、電解メッキ銅を施す工程、により形成されたプリント配線板配線板の製造方法。

【請求項11】請求項3記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法において、少なくとも金属層、ポリイミドフィルム層を貫通し銅箔にいたる／または貫通するビアホールを形成する工程と、ビアホール内部をデスミヤする工程と、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す工程と、電解メッキ銅を施す工程、により形成されたプリント配線板配線板の製造方法。

【請求項12】請求項4記載の積層体を用いた配線板の製造方法において、少なくとも該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ、加熱および／または加圧を伴った方法で積層する工程と、該積層体の金属層の表面から内層配線板の電極に至るビアホール形成工程と、ビアホール内部をデスミヤする工程と、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す工程と、電解メッキ銅を施す工程、により形成されたプリント配線板配線板の製造方法。

【請求項13】請求項9～12記載のプリント配線板の製造法において、回路形成をサブトラクティブ法により行うプリント配線板の製造方法

【請求項14】請求項9～12記載のプリント配線板の製造法において、回路形成をセミアディティブ法により行うプリント配線板の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気・電子機器等に広く使用される、平滑な平面を有する高分子フィルム上に銅の金属層を形成した積層体を用いてなるプリント配線板の製造法に係り、特に回路基板製造に最適な金属層／ポリイミドフィルム層からなる2層構造の積層体、あるいは金属層／ポリイミドフィルム層／金属層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／接着層からなる3層構造の積層体、およびそれらを用いたプリント配線板の製造

方法に関係する。さらに詳しくはビアホール形成工程、デスミヤ工程など、通常のプリント配線板の製造プロセスが適用可能であり、さらに接着性、環境安定性に優れた高密度フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したリジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB (Tape Automated Bonding) 用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF (Chip On Film) 基板、MCM (Multi Chip Module) 基板、等の製造方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

表面に回路を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子等を実装するために広く用いられ、近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、その様なプリント配線板には、回路の高密度化や薄型化が強く望まれている。特にライン／スペースの間隔が $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下であるような微細回路形成方法の確立はプリント配線板分野の重要な課題である。

#### 【0003】

通常プリント配線板においては、基板となる高分子フィルムと回路との間の接着はアンカー効果と呼ばれる表面の凹凸によって達成されている。そのため一般にフィルム表面を粗化する工程が設けられ、通常その表面にはRz値換算で $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度の凹凸がつけられる。この様な基板表面の凹凸は形成される回路のライン／スペースの値が $30/30\mu\text{m}$ 以上である場合には問題とならないが、 $30/30\mu\text{m}$ 以下、特に $25/25\mu\text{m}$ 以下の線幅の回路形成には重大な問題となる。その理由はこの様な高密度の細線である回路線が基盤表面の凹凸の影響を受けるためである。従って、ライン／スペースの値が $25/25\mu\text{m}$ 以下の回路の形成には、表面平滑性の高い高分子基板への回路形成技術が必要となり、その平面性はRz値換算で $2\mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である必要がある。当然この場合には、接着力として上記アンカー効果は期待出来なくなるので、別の接着方法の開発が必要となる。

#### 【0004】



一方、回路基板にはより高密度の微細配線が求められると同時に、高温高湿などのより厳しい環境下での安定性が求められるようになってきており、特に高分子フィルムと回路配線の接着性についても高温・高湿の環境に耐えることが要求されている。

#### 【0005】

さらに、両面に回路を形成するようなプリント配線板の場合には、配線板の両面を導通させるビアホール形成が不可欠である。そのため、その様なプリント配線板は通常、レーザーによるビアホール形成工程、デスミヤ工程、触媒付与工程、無電解メッキ銅を施す工程、等を経て回路形成がおこなわれる。

#### 【0006】

さらに、回路形成はエッチングによるいわゆるサブトラクティブ法により行われる場合や、レジスト膜を形成する工程、無電解メッキ膜が露出している部分への電解銅メッキ工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅メッキ皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるセミアディティブ法により製造される場合もある。したがって、配線回路と高分子フィルム間の接着性はこれらのプロセスに耐えるものである必要がある事は言うまでもない。

#### 【0007】

ポリイミドフィルムと回路配線との接着性改善についてはこれまでも種々の検討が試みられている。例えば、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより接着性を改善する技術、あるいは、Sn、Cu、Zn、Fe、Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドなどが開示されている。また、ポリアミド酸固化フィルムに耐熱性表面処理剤を塗布した後イミド化したポリイミドフィルムをメタライズする方法が開示されている。さらに、ポリイミドフィルムの表面にチタン元素を存在させる手法が開示されている。また、本発明者らによって熱可塑性ポリイミド表面に乾式鍍金法により導体層を形成しそれを加圧および熱処理して融着せしめポリイミドと接着層との密着強度を強化する手法が開示されている。また、金属箔の接着性向上の取り組みとしては金属箔と熱可塑性ポリイミドを接着させる方法が開示されている。

## 【0008】

これらのポリイミドフィルム表面に蒸着、等の物理的方法で形成した銅金属層は、通常のポリイミドフィルム表面に形成した銅金属層に比較して優れた接着強度を有している。しかし、我々は鋭意検討の結果、これらの発明の方法で作製されたポリイミドフィルム／金属間の接着はレーザーによるビアホール形成工程とデスミヤ工程によって剥離してしまう場合があることが分った。

## 【0009】

## 【特許文献1】

特許第1, 948, 445号（米国特許第4, 742, 099号）

## 【0010】

## 【特許文献2】

特開平6-73209号公報（米国特許第5, 227, 224号）

## 【0011】

## 【特許文献3】

米国特許第5, 130, 192号

## 【0012】

## 【特許文献4】

特開平11-71474

## 【0013】

## 【特許文献5】

特開2002-113812

## 【0014】

## 【特許文献6】

特開平08-230103

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を改善するために成されたもので、その目的とするところは、（1）表面平滑性に優れたポリイミドフィルム上に強固に接着された微細な回路配線を形成出来る事、（2）レーザーによるビアホール形成工程、デスミ

ヤ工程から最終的な回路形成に至るプリント配線板の製造プロセスに耐える接着を実現する事、(3) 常態および高温・高湿下での接着安定性に優れたプリント配線板を提供する事、にある。

#### 【0016】

本発明者らは、上記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、これらの条件を満足する、金属層／ポリイミドフィルム層からなる2層構造の積層体、あるいは金属層／ポリイミドフィルム層／金属層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／接着層からなる3層構造の積層体を開発し、本発明に至った。本発明の積層体を用いる事により、高密度で耐環境安定性に優れたフレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したリジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF基板、MCM基板、等を製造できる。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

(1) 本発明の第1はポリイミドフィルムとその片方の面に金属層の設けられた積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層とその少なくとも片方の面に形成された熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体である。本発明の構成を第一図に示す。

(2) 本発明の第2はポリイミドフィルムとその両面に金属層の設けられた積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層とその両面に形成された熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも3層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からな

る積層体である。本発明の構成を第二図に示す。

(3) 本発明の第3はポリイミドフィルムとその一方の面が金属層、他方の面が銅箔からなる積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体である。本発明の構成を第図三に示す。

(4) 本発明の第4はポリイミドフィルムとその一方の面に金属層、他方の面に接着層の設けられた積層体であって、前記ポリイミドフィルムが非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造であり、金属層が熱可塑性ポリイミド層の表面に形成されたニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層からなる積層体である。本発明の構成を第図四に示す。

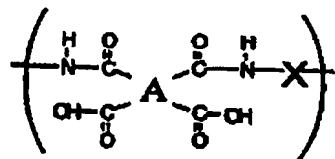
(5) 本発明の第5は金属層の形成方法がスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、EB蒸着法、または化学蒸着法のいずれかである、(1)～(4)記載の積層体。

(6) 本発明の第6は非熱可塑性ポリイミド上に形成された熱可塑性ポリイミド層の厚さが10 $\mu$ m以下であり、非熱可塑性ポリイミド層の厚さより薄い事を特徴とする(1)～(5)記載の積層体である。

(7) 熱可塑性ポリイミド層が下記一般式(1)

【0018】

【化4】



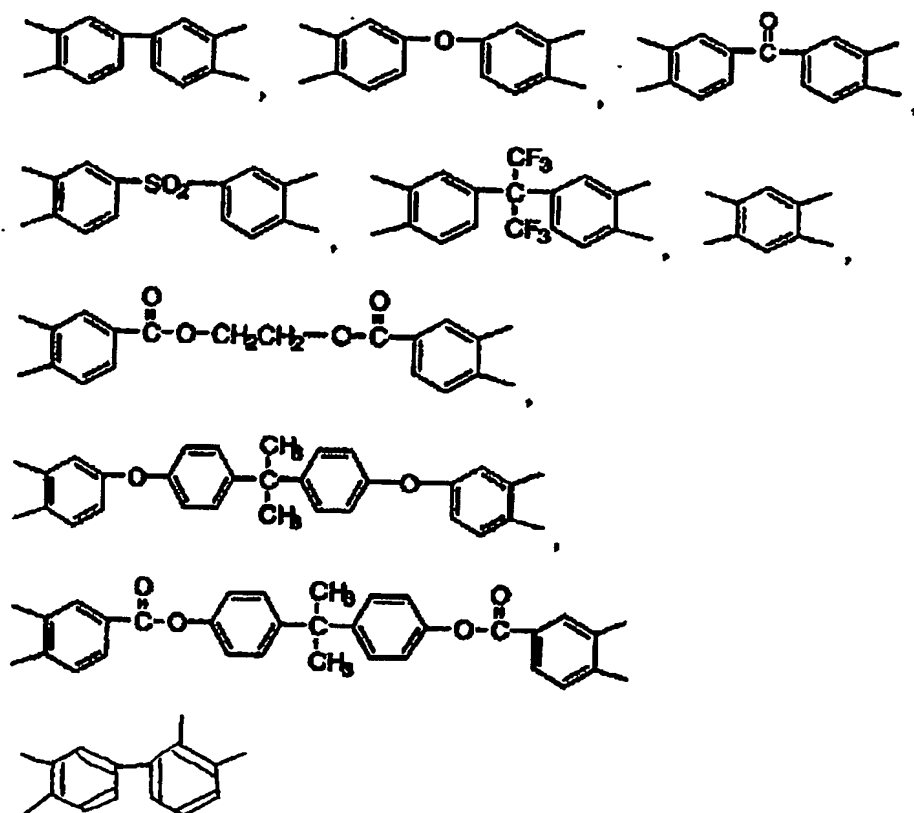
【0019】

(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドからなる(1)～(6)記載の積層体である。

ただし、一般式(1)中のA下記式

【0020】

【化5】



【0021】

から選択されたものであり、同一であっても異なってもよい。また一般式(1)中のXは下記式

【0022】



(9) 本発明の第9は、(1)記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法において、少なくとも第2金属層の表面に電解メッキ銅を施す工程を含むプリント配線板配線板の製造方法である。

(10) 本発明の第10は、(2)記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法において、少なくとも積層体を貫通するビアホールを形成する工程と、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す工程と、電解メッキ銅を施す工程、により形成されたプリント配線板配線板の製造方法である。

(11) 本発明の第11は、(3)記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法において、少なくとも金属層、ポリイミドフィルム層を貫通し銅箔にいたる／または貫通するビアホールを形成する工程と、ビアホール内部をデスミヤする工程と、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す工程と、電解メッキ銅を施す工程、により形成されたプリント配線板配線板の製造方法である。

(12) 本発明の第12は、(4)記載の積層体を用いた配線板の製造方法において、少なくとも該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱および／または加圧を伴った方法で積層する工程と、該積層体の金属層の表面から内層配線板の電極に至るビアホール形成工程と、ビアホール内部をデスミヤする工程と、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す工程と、電解メッキ銅を施す工程、により形成されたプリント配線板配線板の製造方法である。

(13) 本発明の第13は、(9)～(12)記載のプリント配線板の製造法において、回路形成をサブトラクティブ法により行うプリント配線板の製造方法である。

(14) 本発明の第14は、(9)～(12)記載のプリント配線板の製造法において、回路形成をセミアディティブ法によって行うプリント配線板の製造方法である。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

まず、本発明に係る、金属層／ポリイミドフィルム層からなる2層構造の積層体、あるいは金属層／ポリイミドフィルム層／金属層積層体、金属層／ポリイミド

フィルム層／銅箔層積層体、金属／ポリイミド／接着層からなる3層構造の積層体に用い得るポリイミドフィルムについて説明する。このポリイミドフィルムはコアとなる非熱可塑性ポリイミドフィルムとその片面または両面に形成された熱可塑性ポリイミド層からなる。

#### 【0025】

本発明において使用される非熱可塑性ポリイミドフィルムは公知の方法で製造することができる。即ちポリアミド酸を支持体に流延、塗布し、化学的あるいは熱的にイミド化することで得られる。好ましくは化学的にイミド化することがフィルムの靱性、破断強度、及び生産性の観点から好ましい。

#### 【0026】

本発明に用いられる非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる。本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及びケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 $\beta$ -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。無論、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ、熱キュア法及び／またはケミカルキュア法の選択等により変動し得る。

#### 【0027】

本発明になる非熱可塑性ポリイミドに合成のための適当な酸無水物は、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニ



ルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス（2，3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、1，1-ビス（2，3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1，1-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、2，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1，3-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、4，4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1，2，5，6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3，4，9，10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、ビスフェノールAビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、4，4'-（4，4'-イソプロピリデンジフェノキシ）ビス（無水フタル酸）、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物及びそれらの類似物を含む。

#### 【0028】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成ために用いられるな酸二無水物において、ピロメリット酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）であり、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用いられる。

#### 【0029】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成のために使用しうるジアミンとしては、1，4-ジアミノベンゼン（p-フェニレンジアミン）、1，3-ジアミノベンゼン、1，2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3，3'-ジクロロベンジジン、3，3'-ジメチルベンジジン、3，3'-ジメトキシベンジジン、3，3'-ジヒドロキシベンジジン、3，3'，5，5'-テトラメチルベンジジン、4，4'-ジアミノジフェニルプロパン、4，4'-ジアミノジフェニルヘキサ

フルオロプロパン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェニキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェ

ニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノ フェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノ フェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、等及びそれらの類似物を含む。

### 【0030】

本発明の非熱可塑性ポリイミドフィルムに用いられるこれらジアミンにおいて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド及びp-フェニレンジアミン、またはこれらの混合物は特に好ましく用いる事ができる。

### 【0031】

本発明に好ましい酸二無水物とジアミン類の組み合わせは、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンの組み合わせ、あるいはピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンの組み合わせ、p-フェニレンジアミンと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。これらのモノマーを組み

合わせて合成した非熱可塑性ポリイミドは適度な弾性率、寸法安定性、低吸水性等の優れた特性を発現し、本発明の各種積層体に用いるのに好適である。

### 【0032】

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルホルムアミドが特に好ましく用いられる。

### 【0033】

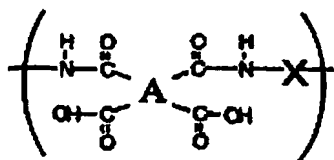
また、イミド化をケミカルキュア法により行なう場合、本発明に係るポリアミド酸組成物に添加する化学的転化剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。これらの化学的転化剤はポリアミド酸溶液中のポリアミド酸部位のモル数に対して1~10倍量、好ましくは1~7倍量、より好ましくは1~5倍量を添加するのが好ましい。また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、 $\beta$ -ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。これらの触媒は化学的転化剤のモル数に対して1/20~10倍量、好ましくは1/15~5倍量、より好ましくは1/10~2倍量のモル数を添加する。これらの、化学的転化剤及び触媒は、量が少ないとイミド化が効果的に進行せず、逆に多すぎるとイミド化が早くなり取り扱いが困難となる。

### 【0034】

次に本発明に係る熱可塑性ポリイミドについてのべる。ここで言う熱可塑性ポリイミドとしては下記一般式(1)

【0035】

【化7】

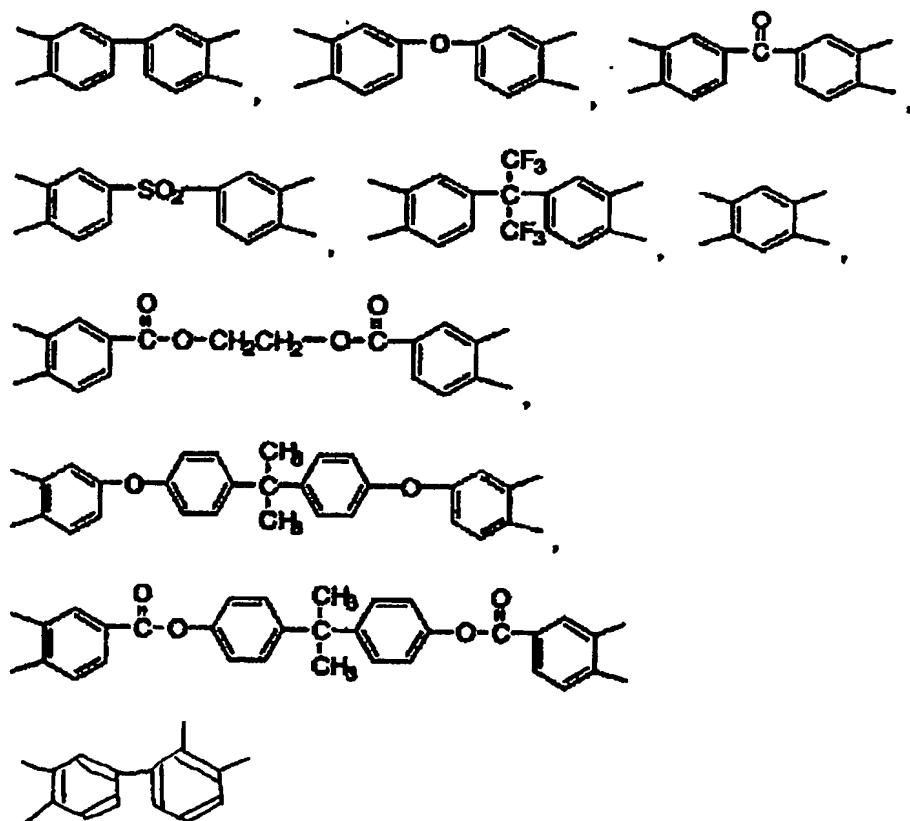


【0036】

(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式(1)中のAが下記式に示す4価の有機基から選択される基であることが好ましく、同一または異なっているもよい。

【0037】

【化8】

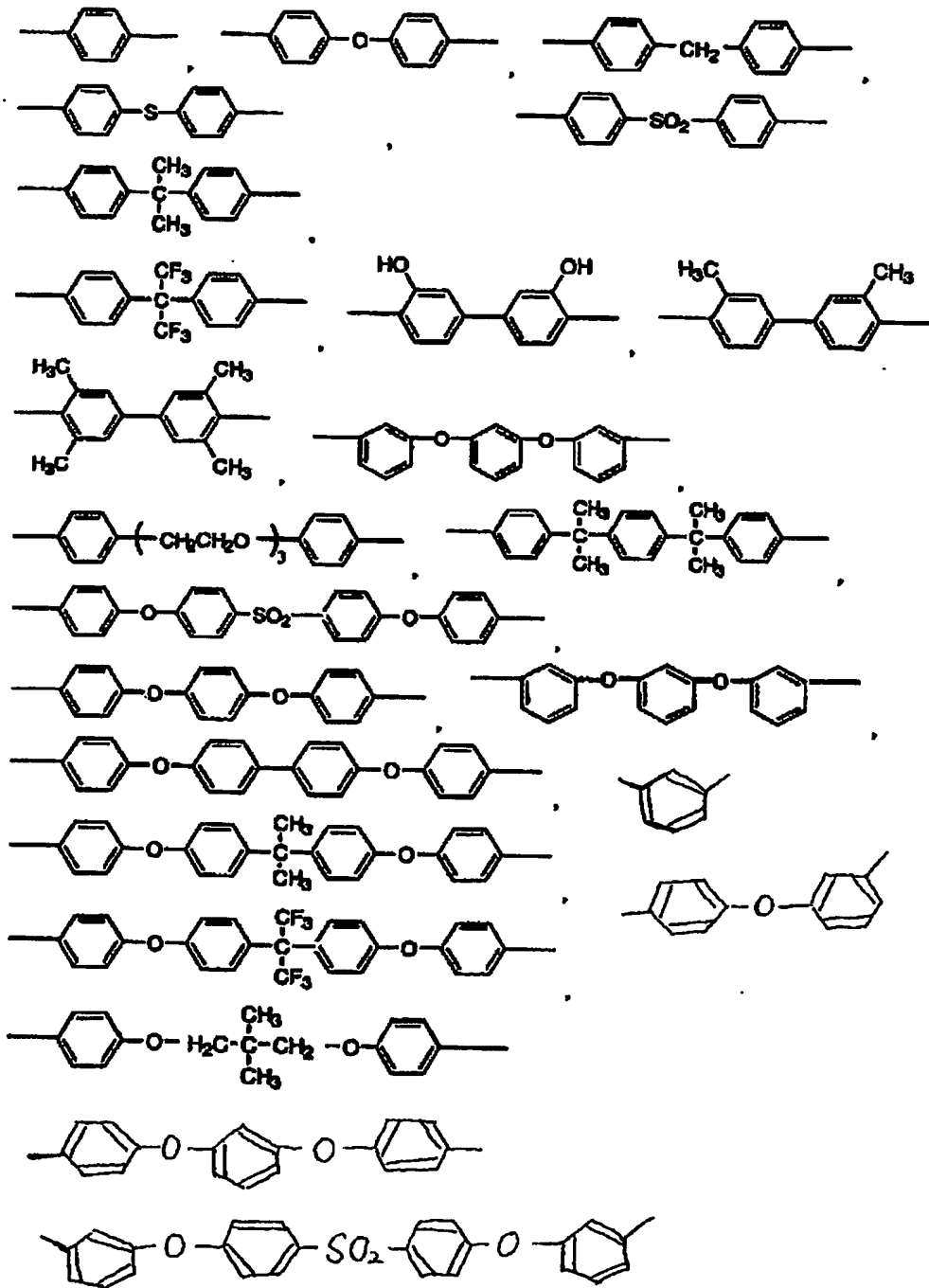


【0038】

また、前記一般式(1)中のXは下記式

【0039】

【化9】



【0040】

に示す有機群から選択される基であることが好ましく同一または異なっている

よい。

### 【0041】

これらの熱可塑性ポリイミドを得るために上記群(2)に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物以外に、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を併用することが可能である。

### 【0042】

また、同じくこれらの熱可塑性ポリイミドを得るために、上記群(3)に挙げたジアミン残基を与えるジアミン以外に、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジアミノナ

フタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4



ーアミノ フェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド及びそれらの類似物を併用することも可能である。

#### 【0043】

本発明の熱可塑性ポリイミドを得る為のこれら酸二無水物とジアミンの組み合わせの中で、群(2)に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物から選ばれた少なくとも一種の酸二無水物と、群(3)に挙げたジアミン残基を与えるジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンの組み合わせが好ましく、またその中でも酸二無水物として2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス(無水フタル酸)、またジアミンとして1, 3-ジアミノベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス[4- (4-アミノフェノキシ

）フェニル] プロパン、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンが工業的に入手可能であり、また得られる熱可塑性ポリイミドの吸水率が低くなる、誘電率が小さい、誘電正接が小さい等の優れた特性を有し、また本発明の効果である接着強度を上げる効果を発現するため特に好ましく使用可能である。

#### 【0044】

これらの熱可塑性ポリイミドを非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に形成する方法は、代表的には非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に一般式（1）で示したようなポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸を熱的方法または化学的方法でイミド化および乾燥してポリイミド積層体を得る方法である。また、熱可塑性ポリイミドが溶媒可溶性であればその溶液を非熱可塑性ポリイミド上に塗布後乾燥することによっても得る事ができる。

#### 【0045】

上記種々の方法で得られるポリイミドフィルムは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、またコロナ放電処理、プラズマ放電処理、イオンガン処理、等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る事が出来る。

#### 【0046】

非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $125\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この範囲より薄いと積層体の剛性が不足するばかりでなく、フィルムの取り扱いが困難となり、さらにその表面への熱可塑性ポリイミド層の形成も困難となる。一方、フィルムが厚すぎると、インピーダンス制御の点から絶縁層厚みが厚くなると回路幅を広くする必要があるので、プリント配線板の小型化、高密度化の要請に逆行するものである。

#### 【0047】

一方、熱可塑性ポリイミド層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である事が望ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である事がより好ましい。熱可塑性

ポリイミド層は薄過ぎると接着性の発現効果が弱くなり本発明の効果が期待できなくなってしまう。一方、金属層との強固な接着性の観点からは熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは厚いほど良いが、厚すぎると回路基板の耐熱性や熱膨脹特性などの物性が熱可塑性ポリイミドの物性によって支配される事になる。したがって、回路基板として優れた特性を持つ非熱可塑性ポリイミドフィルムの物性を生かすためには熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミドフィルムより薄い事が必要であり、好ましくは熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミド層の $1/2$ 以下であり、より好ましくは $1/5$ 以下である。

#### 【0048】

熱可塑性ポリイミド表面の10点平均粗さ（以下、 $R_z$ と言う）で $2\mu\text{m}$ 以下好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面が平滑であることはライン/スペース $25/25\mu\text{m}$ 以下の高密度回路を形成するのに好適であり、エッチング工程において樹脂表面の凹凸にエッチング残りが生じない点からも好適である。 $R_z$ はJIS B0601等の表面形状に関する規格に規定されており、その測定には、JIS B0651の触針式表面粗さ計やB0652の光波干渉式表面粗さ計を用いることができる。本発明では、光波干渉式表面粗さ計ZYG O社製New View 5030システムを用いて高分子フィルムの10点平均粗さを測定した。

#### 【0049】

次に本発明にかかる、金属層/ポリイミドフィルム層からなる2層構造の積層体、あるいは金属層/ポリイミドフィルム層/金属層積層体、金属層/ポリイミドフィルム層/銅箔層積層体、金属層/ポリイミドフィルム層/接着層からなる3層構造の積層体の金属層について説明する。

まず、金属層の形成方法としては真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、EB蒸着法、CVD法、等の物理的手法が適用し得る。特に、設備の簡便さ、生産性、得られる導体層と高分子フィルムの接着性などを総合的に判断するとスパッタリングが好ましい。本発明において金属層のトータルの厚みは $20\text{nm}$ 以上 $500\text{nm}$ 以下である事が好ましい。

#### 【0050】

スパッタリングを用いる場合は公知の方法を適用できる。すなわちDCマグネトロンスパッタやRFスパッタあるいはそれらの方法に種々改善を加えたものがそれぞれの要求に応じて適宜適用し得る。ニッケルや銅などの導体を効率よくスパッタするためにはDCマグネトロンスパッタが好ましく、薄膜中のスパッタガスの混入を防ぐなどの目的で、高真空中でスパッタする場合にはRFスパッタが適している。DCマグネトロンスパッタについて詳しく説明すると、まず、高分子フィルムを基板として真空チャンバー内にセットし、真空引きをする。通常回転ポンプによる粗引きと拡散ポンプまたはクライオポンプを組み合わせで通常  $6 \times 10^{-4}$  Pa 以下まで真空引きする。次いでスパッタガスを導入しチャンバー内を 0.1 Pa ~ 10 Pa 好ましくは 0.1 Pa ~ 1 Pa の圧力とし、金属ターゲットにDC電圧を印可してプラズマ放電を起こさせる。この際、ターゲット上に磁場を形成し、生成したプラズマを磁場内に閉じこめることでプラズマ粒子のターゲットへのスパッタ効率を高める。高分子フィルムにプラズマやスパッタの影響が無いようにしながら、プラズマが生成した状態で数分間から数時間保持して金属ターゲットの表面酸化層を除去する（プレスパッタという）。プレスパッタの終了後、シャッターを開けるなどして高分子フィルムにスパッタを行う。スパッタ時の放電パワーは好ましくは 100 W ~ 1000 W の範囲である。また、スパッタするサンプルの形状に従ってバッチ方式のスパッタやロールスパッタが適用される。導入スパッタガスは通常アルゴンなどの不活性ガスを用いるが、少量の酸素を含んだ混合ガスやその他のガスを用いることもできる。

#### 【0051】

また、高分子フィルムとスパッタ膜との密着性を向上するために前処理としてプラズマ放電処理、コロナ放電処理、加熱処理、イオンボンバード処理、等を適用することができる。通常、これらの処理の後高分子フィルムを大気などに触れさせると改質した表面が失活して処理効果が大幅に減少することがあるため、これらの処理を真空中で行い、そのまま真空中で連続してスパッタすることが好ましい。

#### 【0052】

以上述べた、スパッタリング法では精度良く均一な薄膜が製造できるが、一般

的にスパッタリング法によって形成された銅あるいは銅合金の薄膜は、表面平面性にすぐれた高分子フィルム上では強固な接着を実現する事はできない。我々の検討でも、 $R_z$  値が  $3\mu\text{m}$  以下の表面性の非熱可塑性ポリイミドフィルム上では  $2\text{N}/\text{cm}$  以上の強度の接着性は実現できなかった。

#### 【0053】

このような状況は本発明の方法である熱可塑性ポリイミド層を形成した場合においては大きな改善が見られ、その様なポリイミドフィルムを用いれば  $5\text{N}/\text{cm}$  の接着性が実現できた。しかしながら、微細配線を形成する場合を考えると  $5\text{N}/\text{cm}$  のピール強度ではまだ不十分であり、更なる接着強度の向上が必要である事がわかった。

#### 【0054】

その様な状況に鑑み、本発明にかかる金属層の生成法は下地金属層を設け、該金属層を2層構造とする方法である。上記の様な接着性を改善する目的で、樹脂基板とスパッタリング金属膜との間に下地金属を形成する。下地金属としてはニッケル、クロム、チタン、モリブデン、タングステン、亜鉛、スズ、インジウム、金あるいはこれらの合金が用いられ、特にニッケル、クロム、金、チタンを用いる事は有効であり、ニッケルあるいはニッケルとクロムの合金を用いる事は特に好ましい。

#### 【0055】

我々は、このような金属下地層を用いる事と本発明になる熱可塑性ポリイミド層を設ける事を併用して、 $10\text{N}/\text{cm}$  以上の強固な接着性を実現できる事が分った。特にこの方法での接着では、プレッシャークッカーテスト後にも  $5\text{N}/\text{cm}$  以上の優れた接着強度を有しているばかりでなく、デスミヤや化学めっきなどのプロセスにも十分耐えられる事が分った。

#### 【0056】

この場合、ニッケルあるいはニッケルとクロムの合金による下地層の厚みは  $1\text{nm}$  以上、 $50\text{nm}$  以下が好ましく、 $3\text{nm}$  以上  $20\text{nm}$  以下である事がより好ましい。これよりも薄いと接着性を向上する効果が不十分である。一方、銅層の厚みは  $10\text{nm}$  以上、 $1000\text{nm}$  以下である事が望ましく、 $20\text{nm}$  以上、 $5$

00 nm以下である事がより好ましく、30 nm以上、300 nm以下である事が最も好ましい。

#### 【0057】

これらの金属厚みの合計は経済性とセミアディティブ工法により回路形成する場合の給電層除去のためのエッチング性の観点、およびスルーホールを有するプリント配線板をサブトラクティブ工法で30  $\mu$ m以下の幅の回路形成する場合のエッチング性の観点より1000 nmよりも薄い事が好ましく、500 nm以下である事はより好ましく、300 nm以下である事が最も好ましい。500 nm以上厚いと上記エッチング性が悪くなり、高密度回路パターンを形成するのに不適當である。

#### 【0058】

次に、本発明に係る金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層積層体の銅箔層について説明する。

本発明の金属層／ポリイミドフィルム／銅箔層積層体の片方の面の金属層は上記のいくつかの物理的方法で作製された金属層であるが、他の面の銅箔層は湿式めっき法で形成された銅箔でも良く、凹凸の形成された銅箔の直接接着された物でも良く、あるいは適当な接着剤を介して銅箔と張り合わされた様な形態でも良い。接着剤を介してポリイミドフィルムと銅箔を積層する方法は、熱ラミネート、熱プレス等公知の方法が使用できる。

#### 【0059】

次に金属層／ポリイミドフィルム層／接着層積層体における接着層について説明する。接着層には通常の接着性樹脂が用いられ、適当な樹脂流れ性を有し、強固な接着性を実現できるものであれば公知の技術を適用することができる。この接着層に用いられる樹脂としては、大きくは、熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型接着剤、の二種類に分けることができる。

#### 【0060】

接着剤に熱融着性を与える熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、

ポリカーボネート樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂等が挙げられる。これらの1種または2種以上を組合せて本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性等の観点より熱可塑性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。ポリイミド樹脂、としては公知の酸二無水物成分の1種を、または2種以上を組合せて用いることができる。

#### 【0061】

特に優れた熱融着性の発現のためには、エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3，3'，4，4'-テトラカルボン酸二無水物、1，2-エチレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、4，4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、2，3，3'，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4，4'-オキシジフタル酸無水物、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4，4'-(4，4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス（無水フタル酸）を用いるのが好ましい。

#### 【0062】

また、ジアミン成分としては公知のジアミンを用いる事ができ、これらを単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。本発明の積層体に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂の材料としては、1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、3，3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェニル）スルフォン等をそれぞれ単独または任意の割合で混合して用いることが好ましい。

#### 【0063】

次に熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に関して説明する。熱硬化型樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等

を挙げることができ、これらを単独、または適宜組み合わせて用いることができる。また、上記熱硬化性樹脂以外に高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アシル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、水酸基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を熱硬化成分として使用することも可能である。加熱接着時の接着剤の流れ性を制御する目的で、前記熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を混合することも可能である。このためには、熱可塑性樹脂100重量部に対して、熱硬化性樹脂を1～10000重量部、好ましくは5～2000重量部加えるのが望ましい。熱硬化性樹脂が多すぎると接着層が脆くなるおそれがあり、逆に少なすぎると接着剤の流れ性が低下したり、接着性が低下するおそれがある。

#### 【0064】

本発明の積層体に用いる接着剤として、接着性、加工性、耐熱性、柔軟性、寸法安定性、低誘電特性、価格、等の観点からポリイミド樹脂やエポキシ樹脂系、シアナートエステル樹脂系、あるいはこれらをブレンドして用いたものも好ましく使用できる。

次に、金属層／ポリイミドフィルム層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／金属層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／接着層積層体を用いたプリント配線板の製造方法について説明するが本発明の製造方法はこれらに限定されるものではなく、その他の技術・プロセスを組み合わせることも可能である。

#### 【0065】

金属層／ポリイミドフィルム層積層体における配線板の製造法を説明する。第一のプリント配線板の製造方法では、金属層表面に無電解メッキ銅を施す。この無電解メッキは、パラジウム触媒を用いる化学めっきあるいはパラジウム、カーボン等を用いるダイレクトプレーティングを用いることができる。なお、この無電解メッキの工程はプロセス耐性を付与するためおよび／またはピンホール欠陥部を覆うために行うものであるが、場合によっては省いても構わない。さらに無電解メッキ銅上にレジスト膜を形成し、露光、エッチングにより回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解メッキ膜または本発明にか



かる金属層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンメッキ法により回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解メッキ層、物理的方法で形成された金属層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。この方法はセミアディティブ法と呼ばれる方法である。

#### 【0066】

第二のプリント配線板の方法は以下のように行われる。まず上記と同様に、金属層の表面に無電解メッキ銅層を形成する。上記と同様に無電解メッキ工程は省くことも可能である。次に電解メッキ銅を施し、電解銅メッキ層表面にレジスト膜を形成し、露光工程、現像により回路の形成しない部分のレジスト膜を除去し、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。

#### 【0067】

金属層／ポリイミドフィルム層／金属層積層体の場合について説明する。

第一のプリント配線板の製造方法では、まず積層体を貫通するビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザー、パンチング、ドリリング等を用いた穴開け法によって行う。小さなビアホールを形成する場合レーザーを用いた穴開け法が好ましく使用される。ビアホールを形成後、金属層の表面およびビアホール内部に出来たポリイミド分解物や熱による炭化物を主成分とするスミヤを除去するデスミア工程を実施する。このデスミア工程は公知の方法を利用でき過マンガン酸塩を用いるウェットプロセスやプラズマ等のドライデスミアを用いることも可能である。本発明の各種積層体はプリント配線板製造において広く用いられている過マンガン酸塩系デスミアプロセスに対する耐久性を有しており好ましく使用できる。次に、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す。上記と同様にこの無電解メッキは、パラジウム触媒を用いる化学めっきあるいはパラジウム、カーボン等を用いるダイレクトプレーティングを用いることができる。さらにレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解メッキ層または本発明に係る金属層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンメッキを行い、回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解メッキ層および本発明に係る金属層、または本発明に係る金属層をエッチング

により取り除いて回路を形成する。この回路形成法はセミアディティブ法と呼ばれる方法である。

#### 【0068】

第二のプリント配線板の方法は以下のように行われる。すなわち、まず、金属層／ポリイミドフィルム層／金属層積層体を貫通するビアホールを形成する。次に上記と同様にデスミヤ工程を経て、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅層を形成する。次に電解メッキ銅によりパネルメッキを施して、両面の金属層がビアホールによって電氣的に接続し、次に電解銅メッキ層表面にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成しない部分のレジスト被膜を取り除き、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。

次に、金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層積層体を用いたの場合のプリント配線板の製造法についてのべる。

#### 【0069】

第一のプリント配線板の製造方法では、まず物理的方法で形成された金属層とポリイミドフィルムフィルム層を貫通して金属銅箔にいたる／または貫通するビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザー、パンチング、ドリリング等を用いる。ビアホール形成後、金属層の表面およびビアホール内部をデスミアする。次に少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す。次に無電解メッキ銅上および／または本発明に係る金属層にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解メッキ膜および／または本発明に係る金属層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンメッキを行い、回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解メッキ層および本発明に係る金属層、または本発明にかかる金属層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。

#### 【0070】

第二のプリント配線板の製造方法は以下のように行われる。すなわち、まず、物理的方法で形成された金属層とポリイミドフィルム層を貫通して金属銅箔にいたる／または貫通するビアホールを形成する。次に上記と同様にデスミヤ、少な

くともビアホール内部に無電解メッキ銅層を形成する。次に無電解メッキ銅層および／または本発明に係る金属層に電解メッキ銅を施して、両面がビアホールによって電氣的に接続された金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層からなる積層体を作製する。次に電解銅メッキ層表面にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定しない部分のレジスト被膜を取り除き、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。

次に、金属層／ポリイミドフィルム層／接着層からなる積層体を用いた配線板の製造方法についてのべる

第一のプリント配線板の製造方法では、まず該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱および／または加圧を伴った方法で積層する。次に、金属層とポリイミドフィルム層を貫通して配線板回路にいたるビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザーを用いたレーザーによる穴開け法を用いる。ビア穴を形成後、金属層の表面およびビアホール内部に出来たポリイミド融着物、分解物、熱による炭化物などを主成分とするスミヤを除去する工程を実施する。ビアホールを形成後、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す。次にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解メッキ膜および／または本発明にかかる金属層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンメッキを行い、回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解メッキ層および本発明に係る金属層、または本発明に係る金属層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。

#### 【0071】

第二のプリント配線板の製造方法は以下のように行われる。すなわち、まず、まず該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱、および／または加圧を伴った方法で積層する。金属層とポリイミドフィルム層を貫通して配線板回路にいたるビアホールを形成する。次に上記と同様にデスミヤ、少なくともビアホール内部に無電解メッキ銅を施す。次に無電解メッキ銅上およびまたは本発明に係る金属層上に電解パネルメッキ銅を施す。次に電解銅メッキ層表面にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定しない部分のレジス

ト被膜を取り除き、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。

#### 【0072】

繰り返しになるが本発明のプリント配線板の製造方法において、所望するプリント配線板の仕様等から要請される必要性に応じ工法、プロセス条件を適宜選択することは可能であり、またその他の公知の技術を組み合わせることも可能であり、全て本発明のプリント配線板の製造方法の範疇に含まれる。

#### 【0073】

即ち、ビアホール形成は公知の炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザーやエキシマレーザー、パンチング、ドリリング等を用いることが可能であり、また、デスミア工程は過マンガン酸塩、有機アルカリ溶液等を用いたウェットプロセス、プラズマを利用したドライプロセス等が適用可能であるが、本発明の各種積層体はプリント配線板製造プロセスにおいて一般的な過マンガン酸塩を用いたデスミアプロセスに対する耐久性を有しており好ましく使用でき、また無電解メッキは少なくともビアホール内に施すことが必要だが、本発明にかかる金属層や銅箔層表面に無電解メッキ銅を形成するか否かは所望するプリント配線板の仕様等により適宜工法を選択することにより決定され、また無電解メッキの種類としてはパラジウム等の貴金属の触媒作用を利用した化学めっき、あるいはパラジウム、カーボン、有機マンガン導電皮膜、導電性高分子を用いたダイレクトプレーティング等を適用可能であり、またレジストは液状レジストやドライフィルムレジスト等が適用可能であり、特に取扱い性に優れたドライフィルムレジストは好ましく使用可能であり、また、セミアディティブ法で回路形成する場合の給電層除去為のエッチングには硫酸／過酸化水素、過硫酸アンモニウム／硫酸系エッチャントや本発明の各種積層体の金属層に用いられる元素、即ちニッケル、クロム、金、チタンを選択的にエッチングできるエッチャントの使用も可能である。

#### 【0074】

以上、本発明の積層体を用いた本発明のプリント配線板製造方法について説明したが、本発明の積層体はこれらの従来プロセスが適用できるという特徴を持っている。すなわち、ポリイミド樹脂を用いたプリント配線板を両面プリント配線

板や多層プリント配線板に加工する際に最も大きな問題になるのが、レーザープロセスによって形成されたビアホールのデスマ工程である。通常、このデスマ工程では過マンガン酸塩を用いたアルカリ性を示すデスマ処理が行われる。この時、十分なデスマ効果を得るために処理条件を強くすると、本来耐アルカリ性に弱いポリイミド樹脂を過度に損傷する。この事は、特に蒸着やスパッタリング、イオンプレーティングなどの方法で形成した薄い金属導体層には致命的な影響を与え、過マンガン酸塩のデスマ液の強い酸化力の影響で導体層にクラックやピンホールが発生したり、剥れたりするという問題が発生するのである。

#### 【0075】

しかしながら、本発明で述べた熱可塑性ポリイミド層上に金属層を形成した場合には通常の過マンガン酸塩によるデスマを実施しても金属層のクラックやピンホール、剥がれは生じない事が分った。これは本発明になる熱可塑性ポリイミド層が非熱可塑性ポリイミドよりも耐アルカリ薬品性につよくエッチングされ難い事、熱可塑性ポリイミド層が非熱可塑性ポリイミド層よりも柔らかく金属粒子が熱可塑性ポリイミド層に食い込みやすく強固な密着性を実現しているからであろう。すなわち本発明の積層体構造をとる事によって、高密度、低誘電率の要求に対応したプリント配線板に穿設されたビアホールのデスマ処理を確実に行うことによって、後のプリント配線板の製造工程でのパターン剥れ等の不具合が発生することのない、プリント配線板製造が可能となるのである。

#### 【0076】

また、本発明の方法で形成された金属層は、デスマ工程に続いて行われる触媒付与工程、活性化工程、化学メッキ工程を含む無電解メッキプロセスに強い耐久性を有し、表面に無電解メッキ銅膜を形成してもその接着力が低下する事はなかった。

#### 【0077】

以上述べた様に、本発明に係る金属層／ポリイミドフィルム層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／金属積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／銅箔層積層体、金属層／ポリイミドフィルム層／接着層積層体を用いることにより、デスマ工程や無電解メッキ工程などの製造工程が適用出来、ライン／スペースが

20  $\mu\text{m}$  / 20  $\mu\text{m}$ 以下であるような高密度回路形成が可能で、優れた接着性と高温・高湿、等の厳しい環境における高い接着信頼性を持つプリント配線板を得る事ができる。

### 【0078】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。なお、実施例中の種々のポリイミドフィルムの作製、金属層の作製、測定、評価法は以下の方法で行った。

#### (非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法-A)

ピロメリット酸二無水物 / 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル / p-フェニレンジアミンをモル比で4 / 3 / 1の割合で合成したポリアミド酸の17 wt %のDMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 溶液90 gに無水酢酸17 gとイソキノリン2 gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ700  $\mu\text{m}$ で流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃4分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は30 wt %であり、イミド化率は90%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ25  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを製造した。

#### (非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法-B)

ピロメリット酸二無水物 / 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルモル比で1 / 1の割合で合成する以外は作製法-Aと同様の方法でポリイミドフィルムを作製した。

#### (非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法-C)

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 / p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物) / p-フェニレンジアミン / 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4 / 5 / 7 / 2の割合で合成したポリアミド酸の17 wt %のDMAc (N, N-ジメチルアセトアミド) 溶液を用

い、これに転化剤を混合しないでアルミ箔上に厚さ  $700\mu\text{m}$  で流延塗布した。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を  $110^{\circ}\text{C}$  10分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は  $30\text{wt}\%$  であり、イミド化率は  $50\%$  であった。このゲルフィルムを用い作成法—Aと同様の方法でポリイミドフィルムを作製した。

(熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法—X)

1, 2-ビス [2-(4-アミノフェノキシ) エトキシ] エタン (以下、DA3EGと言う) と、2, 2'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (以下、BAPPと言う) をモル比 3 : 7 で DMF に溶解し、攪拌しながら 3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物 (以下 TMEG と言う) 及び 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下 BTDA と言う) をモル比 5 : 1 で加え、約 1 時間攪拌し固形分濃度が  $20\text{wt}\%$  ポリアミド酸溶液を得た。

【0079】

(熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法—Y)

BAPP を DMF に均一に溶解し、攪拌しながら 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とエチレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) のモル比 4 : 1 でかつ酸二無水物とジアミンが等モルになるように添加し、約 1 時間攪拌し、固形分濃度  $20\text{wt}\%$  ポリアミド酸の DMF 溶液を得た。

(積層ポリイミドフィルムの製造)

以上のべた、製造法—A、B、C で作製した非熱可塑性ポリイミドフィルムをコアフィルムとして用い、その両面あるいは片面に製造法—X、Y で作製した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の DMF 溶液をグラビヤコーターを用いて塗布した。

塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、あるいはポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度  $390^{\circ}\text{C}$  で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを作製した。塗布量を変えて熱可塑性ポリイミド層の厚さの異なるフィルムを得た。これらのフィルムを、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルムが A 法で作成したものであり、両面が X 法で作成した熱可塑性ポリイミド層で

ある場合には、X/A/X、片面が熱可塑ポリイミド層で他の面が銅箔である場合にはX/A/Cu、等と記載してある。

(スパッタリング法による金属層の形成)

ポリイミドフィルムへの金属層の形成は、昭和真空社製スパッタリング装置NSP-6を用い、下記の方法で行った。高分子フィルムを治具にセットして真空チャンバーを閉じる。基板(高分子フィルム)を自公転させながらランプヒーターで加熱しながら $6 \times 10^{-4}$  Pa以下まで真空引きする。その後、アルゴンガスを導入し0.35 PaにしてDCスパッタリングによりニッケル、次いで銅をスパッタリングする。DCパワーはどちらも200 Wとした。製膜速度は、ニッケルが7 nm/min、銅が11 nm/minであり、成膜時間を調整して成膜厚みを制御した。

(接着層の合成)

窒素雰囲気下で、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFという)に1当量のビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(以下BAPS-Mという)を溶解した。溶液を冷却しつつ攪拌し、1当量の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)(以下、BPADAという)を溶解、重合し固形分濃度30重量%のポリアミド酸重合体溶液を得た。このポリアミド酸溶液を200℃、180分、665 Paの減圧下で加熱し、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。上記で得たポリイミド樹脂とノボラック型のエポキシ樹脂(エピコート1032H60:油化シェル社製)、および4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以下、4,4'-DDSとする)を重量比が70/30/9になるように混合し、ジオキソランに固形分濃度が20重量%になるように溶解して接着剤溶液を得た。得られた接着剤溶液を上記手法で得た積層体のポリイミドフィルム面に乾燥後の厚みが12.5  $\mu$ mになるように塗布し、170℃で2分間乾燥して接着層を形成し積層体を得た。

(積層工程)

銅箔12  $\mu$ mのガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板を作製し、次いで得た積層体を真空プレスにより温度200℃、熱板圧力3 MPa、プレス時間2時間、真空条件1 KPaの条件で内層回路板に積層、硬化した。



(接着強度の測定)

I P C—T M—6 5 0—m e t h o d. 2. 4. 9 に従い、パターン幅 3 mm、剥離角度 90 度、剥離速度 50 mm/min で測定した。

(プレッシャークッカー試験)

121℃、100%RH、96時間、の条件下で試験を行った。

(耐デスマヤ性の評価)

UVレーザーを用いて、本発明になる両面が金属層である積層体の場合貫通孔を、また片面が銅箔である場合には金属層、ポリイミドフィルム層を貫通して銅箔面にいたる非貫通孔を形成した。次に、孔を穿設したサンプルを過マンガン酸カリウム 50 g/l、水酸化ナトリウム 40 g/l、のデスマヤ溶液に 70℃、10 分間浸漬し、水洗後、孔周辺のスミヤ、あるいは非貫通孔の場合には孔底銅箔表面のスミヤが除かれているかどうかを顕微鏡観察した。なお、上記デスマヤ条件ではスミヤはいずれの場合にも完全に除かれていた。そこで、次に金属層やポリイミドフィルム層、孔壁面が何らかの損傷を受けていないかどうかを、とくに金属層のはがれや浮きがないかどうかを中心に観察した。孔は 100 個形成し、100 個いずれにも損傷がまったくない場合を◎、わずかでも何らかの損傷が 1～3 個の範囲で観察された場合を○、はっきりした損傷が 10 個以内である場合を△、10 個以上である場合を×と評価した。

【0080】

【実施例】

(実施例 1)

ポリイミドフィルム作製法 A、B、C、で製造した厚み 25  $\mu$ m の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に作製法 X、Y で製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法でポリイミドフィルムの作成を行った。熱可塑性ポリイミド層の厚さは 3  $\mu$ m とした。

熱可塑性ポリイミド層の上に 3 分間ニッケルをスパッタし厚み 6 nm のニッケル膜を形成し、連続して 0.9 分間銅をスパッタして厚み 100 nm の銅膜を形成し、金属層／ポリイミドフィルム層積層体を得た。得られたスパッタ膜上に電解メッキ法により厚さ 18  $\mu$ m の銅層を形成し、その常温での接着強度、プレッシ

ヤークッカー試験後の接着強度、およびデスマヤ耐性を測定した。その結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

ポリイミド作製法 と構成	金属層の構成	耐デスマヤ性	接着強度 (N/cm)	PCT試験後の接着強度 (N/cm)
X/A/	Ni/Cu	◎	12	8
X/B/	同上	◎	11	7
X/C/	同上	◎	11	7
Y/A/	同上	◎	11	7
Y/B/	同上	◎	12	7
Y/C/	同上	◎	12	7

【0082】

この結果から、本発明の積層体ではすぐれた接着性と耐デスマヤプロセス性が実現できる事がわかった。

### 【0083】

(実施例2)

ポリイミドフィルム作製法Cで製造した厚み $25\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に作製法Yで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で、厚さの異なる熱可塑性ポリイミド層を形成した試料を作成した。

このフィルムに3分間ニッケルをスパッタし厚み $6\text{nm}$ のニッケル膜を形成し、連続して0.9分間銅をスパッタして厚み $100\text{nm}$ の銅膜を形成し、金属層／ポリイミドフィルム層積層体を得た。得られたスパッタ膜を給電層として用いて電解メッキ法により厚さ $18\mu\text{m}$ の銅層を形成し、その常温での接着強度、プレッシャークッカー試験後の接着強度、およびデスマヤ耐性、熱膨張率を測定した。その結果を表2にしめす。なお熱膨張率は非熱可塑性フィルムAの熱膨張率が今回の実験では $12\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、熱可塑性層を形成後の熱膨張係数を測定し、その値が $20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の場合を◎、 $25\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の場合を○、 $30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の場合を△、 $30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上の場合を×と評価した。

### 【0084】

【表2】

熱可塑性ポリイミドY 層の各面厚さ ( $\mu\text{m}$ )	耐デスマスヤ性	接着強度 ( $\text{N}/\text{cm}$ )	PCT試験後の 接着強度 ( $\text{N}/\text{cm}$ )	熱膨張係数 ( $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )
0.01	$\Delta$	7	4	$\odot$
0.05	$\odot$	10	5	$\odot$
0.1	$\odot$	10	6	$\odot$
1.0	$\odot$	10	7	$\odot$
3.0	$\odot$	11	8	$\odot$
5.0	$\odot$	13	8	$\circ$
10	$\odot$	13	8	$\Delta$
20	$\odot$	12	7	$\times$

【0085】

この結果から、熱可塑性ポリイミド層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である事が望ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である事がより好ましい事がわかる。

## 【0086】

## (実施例3)

ポリイミドフィルム作製法Cで製造した厚み7.5  $\mu\text{m}$ 、12.5  $\mu\text{m}$ 、25  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に作製法Yで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で、1、5、10  $\mu\text{m}$ の厚さの熱可塑性ポリイミド層を形成した試料を作成した。

このフィルムに3分間ニッケルをスパッタし厚み6 nmのニッケル膜を形成し、連続して0.9分間銅をスパッタして厚み100 nmの銅膜を形成し、金属／ポリイミドフィルム層積層体を得た。得られたスパッタ膜を給電層として用いて電解メッキ法により厚さ5  $\mu\text{m}$ の銅層を形成し、その常温での接着強度、プレッシャークッカー試験後の接着強度、およびデスミヤ耐性、熱膨張係数を測定した。その結果を表3に示す。なお熱膨張率は非熱可塑性フィルムAの熱膨張率が今回の実験では12 ppm/°Cであり、熱可塑性層を形成後のポリイミドフィルムの熱膨張係数を測定し、その値が20 ppm/°C以下の場合を◎、25 ppm/°C以下の場合を○、30 ppm/°C以下の場合を△、30 ppm/°C以上の場合を×と評価した。

## 【0087】

【表3】

非熱可塑性 ポリイミドC の厚さ (μm)	熱可塑性ポリ イミドYの 厚さ (μm)	耐デスミヤ性	接着強度 (N/cm)	PCT試験後 の接着強度 (N/cm)	熱膨張率 (ppm)
7.5	1	◎	11	6	◎
7.5	5	◎	12	7	×
7.5	10	◎	12	7	×
12.5	5	◎	12	8	△
12.5	10	◎	12	8	×
25	5	◎	13	8	○
25	10	◎	13	8	△
50	10	◎	13	8	○

【0088】

この結果から、プリント配線板として優れた特性を持つ非熱可塑性ポリイミドフィルム（例えば熱膨張係数など）を生かすためには熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミド層より薄い事が必要であり、好ましくは熱可塑性ポリイミド層の各面の厚さは非熱可塑性ポリイミド層の1/2以下であり、より

好ましくは1/5以下である事が分った。

【0089】

(比較例1)

非熱可塑ポリイミドフィルムA(すなわち、熱可塑性ポリイミド層のないフィルム)を用い、その表面に実施例1と同様の方法で金属膜を作成し、同様の方法で接着性、耐デスマヤ性を測定した。その結果、接着強度は7N/cmであったが、プレッシャークッカー後の接着強度は2N/cmに低下した。また、耐デスマヤ性は×であった。この結果から、表1との比較を行う事により熱可塑性ポリイミド層が無い場合には所定の特性が得られず、熱可塑性ポリイミド層の効果が確認できた。

【0090】

(実施例4)

実施例1と同じ方法で種々の厚さのニッケル下地層、銅層よりなる金属層を形成しその接着強度を測定した。その結果を表4に示す。

【0091】

【表 4】

ニッケル下地層の 厚さ (nm)	銅層(第二金属層) の厚さ (nm)	耐デスマイヤ性	接着強度(N/cm)	PCT試験後の接着強度 (N/cm)
0	100	×	7	3
2	100	△	11	5
5	100	◎	11	7
10	5	×	9	2
10	10	△	10	5
10	100	◎	12	7
10	200	◎	12	7
20	500	◎	12	7
50	100	◎	10	6
100	100	◎	8	4

## 【0092】

この結果から下地ニッケル層は2 nm以上の厚さが必要であり、銅層は10 nm以上の厚さが必要であることが分った。

## 【0093】

(実施例 5)



Y/B/Y (Yは $1\mu\text{m}$ 、Bは $25\mu\text{m}$ )の構成を有するポリイミドフィルムの両面に、スパッタリング法で $5\text{nm}$ の厚さのニッケル下地層(第1金属層)、および $100\text{nm}$ の厚さの銅金属層(第2金属層)を形成した積層体を作製した。この積層体を用いて以下の方法で回路を形成した。

まず、UV-YAGレーザーを用いて内径 $30\mu\text{m}$ の積層体を貫通するビアホールを形成し、過マンガン酸カリウム $50\text{g/l}$ 、水酸化ナトリウム $40\text{g/l}$ 、のデスミア溶液に $70^\circ\text{C}$ 、 $10$ 分間浸漬し、デスミヤ処理を行った。次に、無電解メッキ法で金属層表面、およびビアホール内部に銅メッキ層を形成した。無電解メッキ層の形成方法は次の通りである。まずアルカリクリーナー液で積層体を洗浄し、次に酸での短時間プレディップを行った。さらに、アルカリ溶液中でパラジウム付加とアルカリによる還元を行なった。次にアルカリ中での無電解銅メッキを行なった。メッキ温度は室温、メッキ時間は $10$ 分間であり、この方法で $300\text{nm}$ の厚さの無電解銅メッキ層を形成した。

次に、液状感光性めっきレジスト(日本合成ゴム(株)社製、THB320P)をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、ライン/スペースが $10/10$ のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅メッキ皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは $10\%$ 硫酸中で $30$ 秒間予備洗浄し、次に室温中で $40$ 分間メッキを行なった。電流密度は $2\text{A/dm}^2$ である。電解銅膜の厚さは $10\mu\text{m}$ とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、スパッタニッケル層をニッケルの選択的エッチング液(メック株式会社製エッチング液、NH-1862)で除去してプリント配線板を得た。

#### 【0094】

得られたプリント配線板は設計値通りのライン/スペースを有しており、また、アンダーカットは無かった。また、給電層剥離部分のオージェ分析、EPMAによる残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、回路パターンは $11\text{N/cm}$ の強さで強固に接着していた。

#### 【0095】

(実施例6)

まず、 $X/A/Cu$  ( $X$ は $1\mu m$ 、 $A$ は $25\mu m$ 、銅箔は $15\mu m$ )の構成の積層体を準備し、 $X$ 層表面にスパッタリング法で $5nm$ の厚さのニッケル下地層(第1金属層)、および $100nm$ の厚さの銅金属層(第2金属層)を形成した積層体を作製した。この積層体を用いて以下の方法で回路を形成した。

まず、スパッタリング法で形成した金属層表面に保護膜となる高分子フィルムを貼り付けた。次に銅箔上にドライフィルムレジスト(旭化成ドライレジストAQ)を貼り付け、露光、現像を行い、通常のスブトラクティブ法で $L/S=30/30\mu m$ の回路を形成した。用いたエッチング液は塩化第二鉄水溶液である。次に保護フィルムを取り除き、実施例4と同様の方法でスパッタリング金属層面に $L/S=10/10\mu m$ の微細回路を形成した。本実施例と異なる点は実施例4ではビアホールが貫通穴であったのに対して本実施例ではスパッタリング金属層、ポリイミドフィルム層を貫通して銅箔を用いて形成された回路裏面に至る穴、とする点である。

得られたプリント配線板は設計値通りのライン/スペースを有しており、また、アンダーカットは無かった。また、給電層剥離部分のオージェ分析、EPMAによる残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、回路パターンは $11N/cm$ の強度で強固に接着していた。

#### 【0096】

##### (実施例7)

$X/A/X$  ( $X$ は $1\mu m$ 、 $A$ は $25\mu m$ )の構成のポリイミドフィルムの両面に、スパッタリング法で $5nm$ の厚さのニッケル下地層(第1金属層)、および $100nm$ の厚さの銅金属層(第2金属層)を形成した。この積層体を用いて以下の方法で回路を形成した。

まず、UV-YAGレーザーを用いて内径 $30\mu m$ の積層体を貫通するビアホールを形成した。次に、デスミヤ処理を行い、無電解メッキ法で金属層表面、およびビアホール内部に銅メッキ層を形成した。無電解メッキ層の形成方法は次の通りである。まずアルカリクリーナー液で積層体を洗浄し、次に酸での短時間プレディップを行った。さらに、アルカリ溶液中でパラジウム付加とアルカリによる還元を行なった。次にアルカリ中での化学銅メッキを行った。メッキ温度は室温

、メッキ時間は10分間であり、この方法で300 nmの厚さの無電解銅メッキ層を形成した。続いて、電解銅めっきを行って10  $\mu$ mの厚さの銅メッキ層を形成した。電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間メッキを行った。電流密度は2 A/dm<sup>2</sup>である。電解銅膜の厚さは10  $\mu$ mとした。

次に、液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、ライン／スペースが10／10のレジストパターンを形成した。こうして作製したパターンをもちいて通常のサブトラクティブ法（薬品名：塩化第二鉄）により回路を形成した。次にスパッタニッケル層をニッケルの選択的エッチング液（メック株式会社製エッチング液、NH-1862）で除去し、さらにアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離してプリント配線板を作製した。

#### 【0097】

得られたプリント配線板は設計値通りのライン／スペースを有していた。また、給電層剥離部分のオージェ分析、EPMAによる残留金属の有無の測定を行なったが、残存金属の存在は認められなかった。また、回路パターンは11 N/cmの強度で強固に接着していた。

#### 【0098】

##### （実施例8）

ポリイミドフィルム作製法Aで製造した厚み25  $\mu$ mの非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に作製法Xで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法でポリイミドフィルムの作製を行った。熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは3  $\mu$ mである。3分間ニッケルをスパッタし厚み6 nmのニッケル膜を形成し、連続して0.9分間銅をスパッタして厚み100 nmの銅膜を形成し、金属層／ポリイミドフィルム層積層体を得た。

次に接着層を塗布し金属層／ポリイミドフィルム層／接着層よりなる積層体を得た。さらにこの積層体を上記ガラスエポキシ銅張積層板から作製した内層回路板上に積層硬化させビルドアップ基板を得た。接着層の厚さ形成法、および積層法はすでに述べた通りである。

次に、UV-YAGレーザーを用いて内径 $30\mu\text{m}$ の内層回路に至るビアホールを形成し、過マンガン酸カリウム $50\text{g/l}$ 、水酸化ナトリウム $40\text{g/l}$ 、のデスミア溶液に $70^\circ\text{C}$ 、 $10$ 分間浸漬し、デスミヤ処理を行った。次に、無電解メッキ法で金属層表面、およびビアホール内部に銅メッキ層を形成した。無電解メッキ層の形成方法は次の通りである。まずアルカリクリーナー液で積層体を洗浄し、次に酸での短時間プレディップを行った。さらに、アルカリ溶液中でパラジウム付加とアルカリによる還元を行なった。次にアルカリ中での無電解銅メッキを行なった。メッキ温度は室温、メッキ時間は $10$ 分間であり、この方法で $300\text{nm}$ の厚さの無電解銅メッキ層を形成した。

次に、液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、ライン／スペースが $10/10$ のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅メッキ皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは $10\%$ 硫酸中で $30$ 秒間予備洗浄し、次に室温中で $40$ 分間メッキを行なった。電流密度は $2\text{A/dm}^2$ である。電解銅膜の厚さは $10\mu\text{m}$ とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、スパッタニッケル層をニッケルの選択的エッチング液（メック株式会社製エッチング液、NH-1862）で除去してプリント配線板を得た。

#### 【0099】

得られたプリント配線板は設計値通りのライン／スペースを有しており、また、アンダーカットは無かった。また、給電層剥離部分のオージェ分析、EPMAによる残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、回路パターンは $13\text{N/cm}$ の強さで強固に接着していた。また耐デスミヤプロセス性も良好であった。

#### 【0100】

##### （実施例9）

実施例8と同じ方法で、スパッタ金属層／Y／C／接着層よりなる積層体を形成し、この積層体を上記ガラスエポキシ銅張積層板から作製した内層回路板上に積層硬化させビルドアップ基板を得た。

次に、UV-YAGレーザーを用いて内径 $30\mu\text{m}$ の内層回路に至るビアホールを形成し、過マンガン酸カリウム $50\text{g/l}$ 、水酸化ナトリウム $40\text{g/l}$ 、のデスミア溶液に $70^\circ\text{C}$ 、 $10$ 分間浸漬し、デスミヤ処理を行った。次に、無電解メッキ法で金属層表面、およびビアホール内部に銅メッキ層を形成した。無電解メッキ層の形成方法は次の通りである。まずアルカリクリーナー液で積層体を洗浄し、次に酸での短時間プレディップを行った。さらに、アルカリ溶液中でパラジウム付加とアルカリによる還元を行なった。次にアルカリ中での無電解銅メッキを行なった。メッキ温度は室温、メッキ時間は $10$ 分間であり、この方法で $300\text{nm}$ の厚さの無電解銅メッキ層を形成した。

次に、液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、ライン/スペースが $10/10$ のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅メッキ皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは $10\%$ 硫酸中で $30$ 秒間予備洗浄し、次に室温中で $40$ 分間メッキを行なった。電流密度は $2\text{A/dm}^2$ である。電解銅膜の厚さは $10\mu\text{m}$ とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、スパッタニッケル層をニッケルの選択的エッチング液（メック株式会社製エッチング液、NH-1862）で除去してプリント配線板を得た。

得られたプリント配線板は設計値通りのライン/スペースを有しており、また、アンダーカットは無かった。また、給電層剥離部分のオージェ分析、EPMAによる残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、回路パターンは $13\text{N/cm}$ の強さで強固に接着していた。また耐デスミヤプロセス性も良好であった。

【0101】

#### 【発明の効果】

非熱可塑性ポリイミドと熱可塑性ポリイミドを用いてなる、本発明の金属層/ポリイミドフィルム層積層体、金属層/ポリイミドフィルム層/金属層積層体、金属層/ポリイミドフィルム層/銅箔層、金属層/ポリイミドフィルム層/接着層積層体を用いて作製したプリント配線板は高密度配線が可能で、接着安定性に優

れ、耐プレッシャークッカー試験に対して優れた接着信頼性を持ち、デスミヤなどのプロセス耐性も有している。したがって、フレキシブルプリント配線板、多層プリント配線板、リジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB用テープ、COF、MCM等の電子機器のプリント配線板、として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の構成例を示す図。

【図 2】 本発明の構成例を示す図

【図 3】 本発明の構成例を示す図。

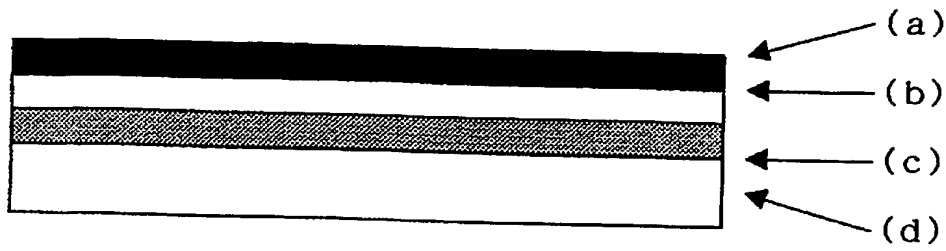
【図 4】 本発明の構成例を示す図。

【符号の説明】

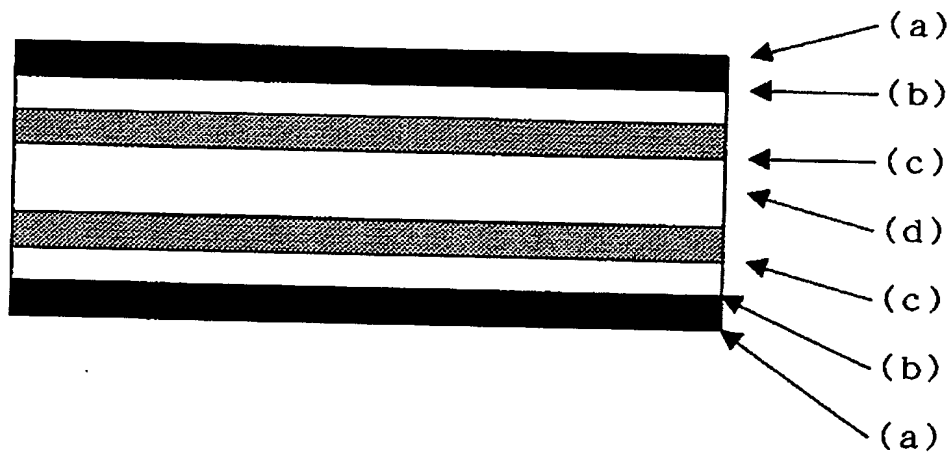
- (a) スパッタ銅層
- (b) スパッタニッケル層
- (c) 熱可塑性ポリイミド層
- (d) 非熱可塑性ポリイミド層
- (e) 銅箔層
- (f) 接着層

【書類名】 図面

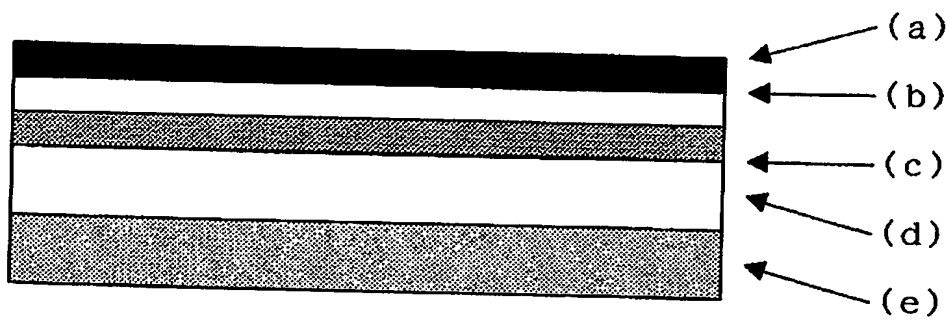
【図 1】



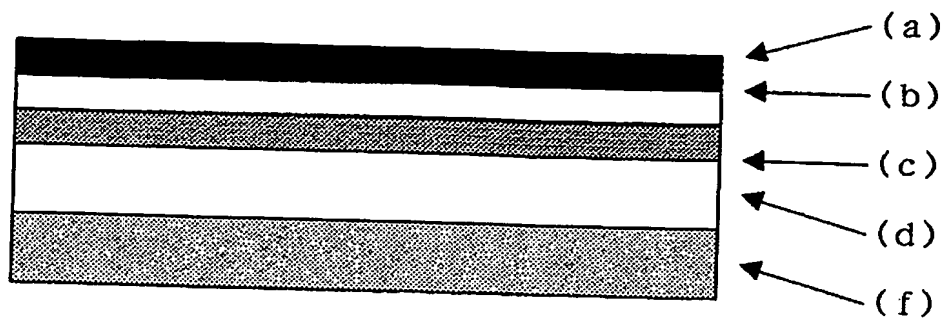
【図 2】



【図 3】



【図 4】





## 【書類名】

要約書

## 【要約】

【課題】 高密度回路の形成が可能で、デスマヤなどのプロセス耐性を持ち、優れた接着性、高温高湿環境下での接着信頼性にすぐれたプリント配線板を提供する。

【解決手段】 非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる少なくとも2層構造のポリイミドフィルムを用いて、該熱可塑性ポリイミド層上にニッケルまたはその合金などからなる第1金属層と、該第1金属層上に形成された銅またはその合金からなる第2金属層とからなる積層体を用いることより上記課題を達成しうる。

特願 2002-354424

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏名

鐘淵化学工業株式会社